

①⑨



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

①⑪

Veröffentlichungsnummer:

0 150 440
A2

①⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②① Anmeldenummer: **84115775.3**

⑤① Int. Cl.⁴: **C 09 D 3/49, C 08 G 73/10,**
H 01 B 3/30

②② Anmeldetag: **19.12.84**

③① Priorität: **31.12.83 DE 3347659**

⑦① Anmelder: **BAYER AG, Konzernverwaltung RP**
Patentabteilung, D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk (DE)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **07.08.85**
Patentblatt 85/32

⑦② Erfinder: **Dünwald, Willi, Dr.,**
Geschwister-Scholl-Strasse 16,
D-5090 Leverkusen 1 (DE)

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **AT DE FR GB IT**

⑤④ **Neue Lacklösungen auf der Basis von Hydantoingruppen enthaltenden Polymeren.**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft neue Drahtlacke auf der Basis von
Hydantoingruppen enthaltenden Polymeren.

EP 0 150 440 A2

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Konzernverwaltung RP
Patentabteilung

Eck/Ke-c

Neue Lacklösungen auf der Basis von Hydantoingruppen
enthaltenden Polymeren

Die Herstellung von Hydantoin-Gruppen enthaltenden Verbindungen sowie deren Verwendung zur Erzeugung wärmebeständiger Überzüge ist z.B. aus den DE-OS 3 144 701, 3 144 700, 3 144 698 und der Deutschen Patentanmeldung
5 3 247 350.8 bekannt. Sie beschreiben den Aufbau dieser Polymere auf dem Wege der Umsetzung von Carbodiimiden mit α, β -ungesättigten Carbonsäuren bzw. Carbonsäure-Derivaten.

10 Lösungen solcher Verbindungen stellen bei ihrer Verwendung zur Isolation von Kupfer- oder Aluminium-Drähten Lacke dar, die hohe Verarbeitungsgeschwindigkeiten gestatten und dabei Überzüge mit ausgezeichneten Eigenschaften, z.B. hohe Erweichungstemperatur, hervorragendes Hitzeschockverhalten und ausgezeichnete Lösemittel-
15 beständigkeit (DIN 46 453) bilden.

Auch die Flexibilität entspricht den Anforderungen. Während jedoch die eingangs erwähnten Eigenschaften über einen weiten Variationsbereich der Einbrennbedingungen

erhalten bleiben, ist die erforderliche Flexibilität nur gegeben, wenn die Einbrennung in einem engen Temperaturbereich erfolgt. Erniedrigt oder erhöht man die Einbrenntemperatur oder die Durchzugsgeschwindigkeit
5 des Drahtes durch den Einbrennschacht, fällt der Flexibilitätsgrad deutlich ab. Die anwendungstechnische Verarbeitung erfordert demnach eine genaue Einhaltung der Bedingungen.

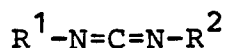
Es wurde nun gefunden, daß eine wesentliche Verbesserung
10 und Vereinfachung des Applizierverfahrens durch Zusatz von Aminstickstoff enthaltenden Verbindungen zu der auf Verarbeitungskonsistenz verdünnten Polymerlösung erreicht werden kann.

Gegenstand der Erfindung sind daher Lacke zur Herstellung
15 von Überzügen auf der Basis von Hydantoingruppen enthaltenden Polymeren, dadurch gekennzeichnet, daß einer Lösung von Hydantoingruppen enthaltenden Polymeren 0,01 - 10 Gew.-%, bezogen auf den Festgehalt, Verbindungen zugesetzt werden, die einen oder mehrere, gegebenenfalls blockierte, primäre, sekundäre oder tertiäre
20 Aminstickstoffe enthalten.

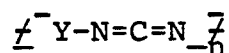
Die erfindungsgemäßen Lacke können auf hitzeresistente Gegenstände, beispielsweise Metallgegenstände wie Drähte, aufgebracht werden. Derart beschichtete
25 Gegenstände, z.B. Metalldrähte zeichnen sich durch verbesserte mechanische Eigenschaften des Überzugs aus. Darüber hinaus besitzen bereits die erfindungsgemäßen

- Lacke verbesserte Anwendungseigenschaften, z.B. kann die Lackierungsgeschwindigkeit bei der Drahtlackierung deutlich höher als bisher üblich, gewählt werden.
- Weiterhin ist der aus dem erfindungsgemäßen Lack her-
- 5 gestellte Überzug bei der Applizierung gegenüber Schwankungen der Einbrennbedingungen, z.B. bei der Drahtlackierung der Abzugsgeschwindigkeit und der Temperatur, deutlich weniger empfindlich als ein Überzug aus bisher üblichen Lacken.
- 10 Geeignete Carbodiimid-Verbindungen für die Herstellung der erfindungsgemäß verwendbaren Hydantoingruppen enthaltenden Polymeren sind z.B. Monocarbodiimide mit einer -N=C=N-Gruppe im Molekül und deren cyclische Dimere oder Trimere oder auch lineare bzw. verzweigte
- 15 Polycarbodiimide mit mehr als zwei Carbodiimid-Gruppen im Molekül (z.B. DE-OS 3 144 701).

Bevorzugt sind Carbodiimide der Formeln I und II



(I)



(II)

- 20 in denen

- R¹ und R² gleich oder verschieden einen aliphatischen Rest mit 1 - 20 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Rest mit 5 - 12 C-Atomen, einen aliphatischen Rest mit 6 - 20 C-Atomen, einen aromatischen Rest mit 6 - 16 C-Atomen, einen Hetero-
- 25 atome wie N, O oder S enthaltenden aromatischen

- 5 oder cycloaliphatischen Rest mit 5 - 12 C-
Atomen, die jeweils gegebenenfalls mit Halogen,
Chlor, Brom, Iod, Fluor, Nitril-, C_1 - C_6 -Alkyl-
amino-, C_2 - C_{12} -Dialkyl- bzw. Diarylamino-, C_2 -
10 C_{18} -Alkoxycarbonyl-, C_1 bis C_{18} -Alkyl-, Halogen-
alkyl- mit C_1 - C_{18} , Nitrogruppen substituiert
sein können oder einen C_1 - C_{18} -Alkylamino-,
 C_1 - C_{18} -Alkoxycarbonyl-, C_6 - C_{18} -Glykosylrest
oder eine $-Si(R^6)_3-$, $-Sn(R^6)-$, $-SO_2R^6$ -Gruppe
(mit $R^6 = C_6$ - C_{12} -Aryl bzw. C_1 - C_8 -Alkyl) bedeuten
oder miteinander als Glieder entsprechend cyc-
lischer organischer Reste verknüpft sein können,
und
- 15 Y die für R^1 , R^2 angegebene Bedeutung hat und
dabei bevorzugt für aliphatische Reste mit
2 - 12 C-Atomen, cycloaliphatische Reste mit
5 - 12 C-Atomen oder Arylrest mit C_6 - C_{16} -
oder über O, S, SO_2 , CH_2 , CH_3 -C- CH_3 oder CO
verknüpfte Diphenylreste oder für $-Si(R^6)_2-$,
20 $Sn(R^6)_2$ -Gruppen steht und
- n eine ganze Zahl von 2 - 2000, vorzugsweise
2 bis 1000 bedeutet.

25 Als Monocarbodiimide werden N,N'-symmetrisch und/oder
asymmetrisch substituierte aliphatische, aliphatisch-
aromatische, cyclische, heterocyclische, aromatische,
gegebenenfalls durch Heteroatome substituierte Verbin-

dungen mit einer $-N=C=N$ -Gruppe im Molekül eingesetzt, z.B. Dialkylcarbodiimide wie Dimethyl-, Diethyl-, Diisopropyl-, Dihexyl-, Dibutyl-, Dinonyl-, Didodecyl- und Distearylcarbodiimid, vorzugsweise aromatische, gegebenenfalls substituierte Monocarbodiimide wie Diphenyl-, Ditolyl-, Dinaphtylcarbodiimid, Di-(p-iodphenyl)-, Di-(p-dimethylaminophenyl)-, Di-(pyridiyl)-, Di-Nitro-, Alkoxy-, -aroxy-, -Chlor-, -Dichlor-, -Trichlor-, -Tetrachlor-, -Pentachlor-, -Benzyl-, -p-Bromphenylcarbodiimid oder Carbodiimiddibenzoesäureester, -di-phthalsäureester, -di-isophthalsäureester, Carbodiimid-dibenzonitril, cycloaliphatische Carbodiimide wie Diallyl-, Dioleyl-, Dicyclohexenyl-carbodiimid.

Diese Carbodiimid-Verbindungen können nach bekannten Verfahren z.B. aus den entsprechenden Thioharnstoffen in Gegenwart von Metalloxiden, Quecksilbersalzen, Natriumsalzen, Arylsulfochloriden bzw. durch Oxidation von Thioharnstoffen oder aus S-Alkylisothioharnstoffen, Harnstoff-Verbindungen, wie z.B. in Chem. Rev. 67,2 (1967), S. 107 angegeben oder aus den entsprechenden Isocyanat-Verbindungen unter Kohlendioxidabspaltung in Gegenwart der bekannten speziellen Katalysatoren zur CO_2 -Abspaltung hergestellt werden (FR-PS 1 180 307).

Weiterhin können die N-Sulfonylcarbodiimide $RSO_2N=C=NR$, die N-Aminocarbodiimide $RN=C=NR_2$ oder die N,N'-Disilylcarbodiimide, wie diese z.B. in Chem. Rev. 67,2 (1967), S. 107 aufgeführt sind, eingesetzt werden.

Als Ausgangskomponenten kommen ebenso aliphatische, cyclo-
aliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyc-
lische lineare oder verzweigte Polycarbodiimide mit mehr
als 2 Carbodiimidgruppen in Betracht, sowie deren Gemi-
5 sche oder Polycarbodiimide, die eine statistische Zusam-
mensetzung oder einen blockartigen Aufbau aus unter-
schiedlichen Strukturelementen in bestimmter Sequenzlänge
im Polymermolekül aufweisen und somit die oben angeführ-
ten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen,
10 aromatischen und heterocyclischen Struktureinheiten in
unterschiedlichsten Verhältnissen sowohl statistisch ver-
teilt als auch blockweise angeordnet im Polymermolekül
enthalten können.

Im Falle der Synthese dieser Polycarbodiimide mit zwei
15 oder mehr Carbodiimidgruppen im Molekül aus mehrfunktio-
nellen Isocyanaten können die aus der Literatur bekann-
ten Katalysatoren (vgl. z.B. FR-PS 1 180 307), beispiels-
weise Phospholine, Phospholidinsulfide usw. oder auch
metallorganische Verbindungen der Gruppe Ia-IIIa, wie
20 z.B. Phenyllithium, Diethylzink eingesetzt werden.

Dabei können die Polycarbodiimid-Verbindungen aus Poly-
isocyanaten, wie sie z.B. in Annalen 562, S. 75-136;
Am. Chem. J 45, 383; DE-OS 27 14 655; US-PS 3 397 253;
EP-PS 0012379 umfassend aufgeführt sind, hergestellt
25 werden.

Besonders bevorzugt sind Gemische aus Poly-Toluylenar-
bodiimiden (2,4- und 2,6-Substitutionsprodukte), Poly-m-

phenylencarbodiimiden, sowie Polycarbodiimide auf der Basis von Anilin-Formaldehydkondensaten mit Polyphenylenmethylen-Struktur und die Poly-4,4'-diphenylether-, Poly-p-phenylen-, Poly-1,5-naphthylencarbodiimide, Polyisophoron-carbodiimide und Polyhexamethylencarbodiimide und/oder deren Gemische, sowie Blockpolycarbodiimide z.B. der folgenden Strukturen:

-B-B-B-A-A-A-A-B-B-B-

-C-C-B-B-B-A-A-A-A-B-B-B-C-C-

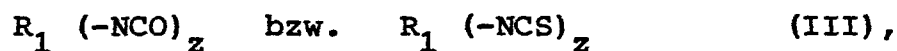
- 10 wobei A z.B. ein aromatisches Strukturelement wie Diphenylmethan ist, B einen aliphatischen Rest R wie z.B. den Isophoronrest und C eine aromatische Einheit wie z.B. die Tolyulen- oder Naphthylengruppe darstellt. Diese Blockpolycarbodiimide können z.B. hergestellt
- 15 werden, indem die Carbodiimidisierung der einzelnen verwendeten mehrfunktionellen Isocyanate stufenweise nacheinander erfolgt. Die aufgeführten Strukturen und technisch leicht zugänglichen bisfunktionellen Isocyanate verdeutlichen die Variationsbreite im Hinblick auf
- 20 Sequenzlängen und Mengenverhältnissen der einzelnen Bausteine, wobei die Polycarbodiimide auch gezielt verzweigt werden können, wenn z.B. tri- und mehrfunktionelle Isocyanate in den Carbodiimidisierungsstufen eingesetzt werden.
- 25 Bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendbaren Hydantoingruppen enthaltenden Polymeren ist es mitunter vorteilhaft, gemäß der Deutschen Patentanmeldung 3 247 350.8 die verwendeten Isocyanate partiell zu ver-

kappen und nach erfolgtem Umsatz mit den α , β -unge-
sättigten Carbonsäure bzw. -Derivaten eine weitere
Umsetzung mit Carbonsäuren oder deren Derivaten, die
mindestens noch eine weitere mit Acyl-Harnstoffen
5 reaktionsfähige Gruppe enthalten, durchzuführen.

Dabei können partiell mit Acylharnstoff-Gruppen substi-
tuierte Isocyanate, welche Reaktionsprodukte aus Polyiso-
cyanaten und Lactamen sind, eingesetzt werden. Pro Val
Isocyanat werden 0,5 bis 0,005 vorzugsweise 0,2 bis 0,02
10 Mol Lactam zur Umsetzung gebracht.

Geeignete Lactame sind beispielsweise Pyrrolidon, Dode-
canlactam, vorzugsweise Caprolactam.

Als Isocyanate für die Umsetzung mit Lactamen können
Polyisocyanate eingesetzt werden, wie sie z.B. in der
15 Deutschen Patentanmeldung 3 204 129.2 beschrieben wer-
den. Vorzugsweise eignen sich Polyiso(thio)cyanate der
allgemeinen Formel



in denen

20 R_1 für einen, gegebenenfalls mit Halogen, Alkyl- und/
oder Arylgruppen substituierten aliphatischen Rest
mit 1 - 20 C-Atomen, einen aromatischen Rest mit
5 - 12 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Rest mit
5 - 13 C-Atomen, einen aliphatischen-aromatischen
25 Rest mit 6 - 20 C-Atomen und einem bis zu drei

Heteroatome wie N, O oder S enthaltenden cyclischen Rest, der aromatisch oder aliphatisch sein kann und 5 - 12 Ringatome hat, steht.

5 Besonders bevorzugt sind aliphatische Reste mit 2 - 12 C-Atomen, oder ein Arylrest wie Phenyl, Toly, Diphenylmethan und Diphenyletherreste. z ist eine ganze Zahl von 2 - 4, vorzugsweise 2 - 3, besonders bevorzugt 2.

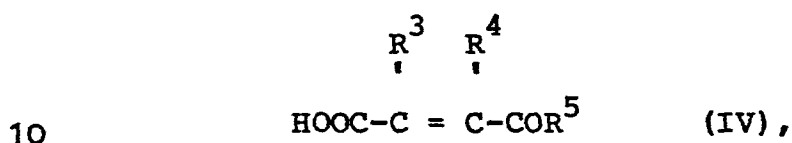
10 Bevorzugt verwendet werden technisch leicht zugängliche Gemische aus Toluylen-diisocyanaten, m-Phenylendiisocyanat, sowie phosgenierte Kondensate aus Anilin und Formaldehyd mit Polyphenylen-methylen-struktur und symmetrische Verbindungen wie 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, 4,4'-Diisocyanato-diphenylether, Naphthylen-(1,5)-diisocyanat, p-Phenylendiisocyanat, 4,4'-Diisocyanato-diphenyl-
15 dimethylmethan, analoge hydroaromatische Diisocyanate, sowie aliphatische Diisocyanate mit 2 - 12 C-Atomen wie Hexamethylendiisocyanat und von Isophoron abgeleitete Diisocyanate.

20 Anstelle der einzelnen Isocyanate können auch deren Gemische eingesetzt werden. Weiterhin können die Polyisocyanate, z.B. zur Beeinflussung des Molekulargewichts, mit Monoisocyanaten, z.B. Methyl- oder Phenylisocyanat, in Mengen von etwa 0,1 bis 10 Mol % abgemischt werden.

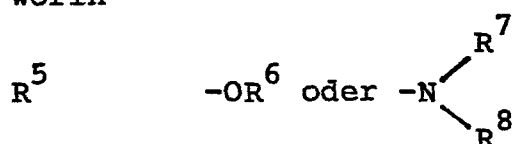
25 Aus den genannten Acylisocyanaten werden, bevorzugt unter Verwendung von Katalysatoren, die Carbodiimide bei Temperaturen von 0 - 200°C, bevorzugt von 20 - 90°C, hergestellt.

Geeignete Katalysatoren sind beispielsweise Phospholine, Phospholinoxide, z.B. 3-Methyl-1-phenylphospholinoxid, Phospholinsulfide oder metallorganische Verbindungen wie Phenyllithium und Diethylzink. Besonders bevorzugt
 5 wird ein technisches Gemisch aus 1-Methyl-1-phospha-2- und 1-Methyl-1-phospha-3-cyclophenten -1-oxid (Methylphospholinoxid) als Katalysator eingesetzt.

Geeignete Derivate α , β -ungesättigter Carbonsäuren entsprechen bevorzugt der allgemeinen Formel IV



worin



R^3 und R^4 Wasserstoff oder niederes Alkyl (bevorzugt mit 1 - 6 C-Atomen) und

15 R^6 , R^7 und R^8 Alkyl (bevorzugt C_1 - C_{20} wie Methyl, Ethyl, iso-Propyl, Hexyl, Undecyl, Eicosyl),

Cycloalkyl (bevorzugt C_5 - C_{10} wie Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclodecyl),

20 Alkenyl (bevorzugt C_2 - C_{20} wie Allyl, Butenyl, Pentenyl, Decenyl, Eicosenyl),

Alkynyl (bevorzugt C_2-C_{20} wie Propargyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Octinyl, Eicosenyl),

5 Aryl (bevorzugt C_6-C_{10} wie Phenyl und Naphthyl) und

Aralkyl (bevorzugt mit 6 - 10 C-Atomen im Arylteil und 1 - 4 C-Atomen im Alkylteil wie Benzyl, Kresyl, Naphthylmethyl) und

R^7 und R^8 außerdem noch Wasserstoff bedeuten.

10 Beispiele für geeignete Derivate α , β -ungesättigter Carbonsäuren werden beispielsweise in DE-OS 2 654 112, 2 657 560, 2 750 771, 2 758 569 und 3 003 773 beschrieben.

15 Als Derivate α , β -ungesättigter Carbonsäuren werden bevorzugt die Monoester der Maleinsäure und der Fumarsäure eingesetzt, z.B. Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, Undecyl-, Cyclohexyl-, Benzyl-, Allyl-, Propargyl- und Phenyl-monofumarsäureester und -monomaleinsäureester.

20 In einer besonderen Ausführungsform des Verfahrens können anstelle der Derivate der α , β -ungesättigten Carbonsäuren Gemische oder partiell umgesetzte Gemische aus α , β -ungesättigten cyclischen Dicarbonsäureanhydriden und aus Hydroxyverbindungen, vorzugsweise aromatischen Hydroxy-Verbindungen, (z.B. bekannt aus

DE-OS 2 654 112) eingesetzt werden. Bevorzugt werden bei dieser Ausführungsform des Verfahrens Gemische aus Maleinsäureanhydrid und beispielsweise Phenol oder o-, m- oder p-Kresolen eingesetzt.

- 5 Verwendbare Carbonsäuren oder Carbonsäure-Derivate, die mindestens noch eine mit Acyl-Harnstoffen reaktionsfähige Gruppe enthalten, sind z.B. aliphatische und aromatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Iso- und Terephthalsäure, α , β -ungesättigte Carbonsäuren, wie sie der
- 10 Formel IV entsprechen, aliphatische und aromatische Polycarbonsäuren und deren Anhydride wie sie in DE-OS 17 20696 und DE-OS 25 35335 beschrieben werden, z.B. Trimesinsäure, Trimellitsäureanhydrid, Butantetracarbonsäuredianhydrid, Pyromellitsäuredianhydrid, Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid und 2,2-Bis- $\overline{4}$ -(3,4-dicarboxyphenoxy)-phenyl $\overline{7}$ -propandianhydrid und Bisglycine oder
- 15 deren Ester, wie sie in OE-P 1 570 552 beschrieben werden, z.B. Bis- $\overline{7}$ methoxycarbonylisopropylaminophenyl $\overline{7}$ -methan, 2,2-Bis-(ethoxycarbonylmethylamino-phenyl)-propan und 4,4'-Bis- $\overline{7}$ methoxycarbonylisopropylamino $\overline{7}$ -diphenylether. Zur Regulierung des Molekulargewichts können anteilweise, vorzugsweise im stöchiometrischen Verhältnis von 1 - 10 Mol %, Monocarbonsäuren wie Ameisensäure und Benzoesäure und Monoglycinester wie Phenylaminoessigsäureethylester eingesetzt werden.
- 20
- 25

Bevorzugt werden Carbonsäuren wie Fumarsäuremonoalkylester, z.B. Fumarsäuremonoethylester, besonders bevorzugt Trimellitsäureanhydrid und Bis- $\overline{7}$ methoxy-carbonyl-

isopropylaminophenyl⁷-methan oder deren Mischungen verwendet.

- Im allgemeinen werden pro Äquivalent Carbodiimid 1 Val des α , β -ungesättigten Carbonsäurederivats eingesetzt.
- 5 Pro Val des Acylharnstoffes hergestellt aus Isocyanat und Lactam werden 1 Val Anhydrid, 1 Val Carbonsäure, 1 Val Glycinester oder 1 Val Fumar- oder Maleinamidsäure-ester oder 0,5 Val α , β -ungesättigter Carbonsäure-Derivate eingesetzt.
- 10 Die Umsetzung kann durch Katalysatoren, wie sie beispielsweise in der DE-OS 3 003 773 genannt werden, beeinflusst werden. Als besonders günstig hat sich die Verwendung von Aminen, z.B. 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan, Triethylamin, N,N-Bis-(dimethyl-aminethyl)-methylamin,
- 15 N,N-Dimethylanilin, N-Ethylmorpholin und 4-Dimethylaminopyridin, von Lactamen wie Caprolactam und Pyrrolidon und von Phenolen wie Phenol und o, m, oder p-Kresol erwiesen.

- Die Umsetzung kann in Lösemitteln, die unter den Reaktionsbedingungen nicht reagieren oder nur lockere Additionsverbindungen bilden, ausgeführt werden. Geeignete Lösemittel sind: (Halogen)-Kohlenwasserstoff, Phenole, Alkohole, Ester, Lactone, Lactame, Ether, Nitrile, Phosphorsäureamide, Sulfoxide und Sulfone, beispielsweise
- 20 Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachlorethan, Trichlorethylen, Xylole, o-Dichlorbenzol, Phenol,
- 25 Kresole, Benzoessäurealkylester, Phthalsäuredimethylester,

Butyrolacton, Caprolacton, Acetophenon, Cyclohexanon, Benzylalkohol, Ethylenglykol, Glykolmonoethyletheracetat, Diethylenylglykolmonoethylether, Diethylenglykoldimethylether, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, 5 Caprolactam, Benzonitril, Hexamethylphosphorsäureetriamid, Dimethylsulfoxid, Tetramethylensulfon und deren Gemische.

Bevorzugt wird für die Umsetzung des Polycarbodiimids Methylenchlorid als Lösemittel verwendet. Eine bevorzugte Ausführungsform besteht darin, das Carbodiimid 10 z.B. in Toluol herzustellen und dann das Methylenchlorid vor der Umsetzung mit den α , β -ungesättigten Carbonsäuren hinzuzufügen. Die weitere Kondensation kann dann nach Zugabe höhersiedender Lösemittel wie z.B. Phenol, 15 technischer Kresol-Gemische, Dimethylformamid und N-Methylpyrrolidon, gegebenenfalls unter Abdestillieren des Methylenchlorids und deren anderen leichtflüchtigen Lösemittel-Komponenten, ausgeführt werden.

Es kann vorteilhaft sein, die Addition der α , β -ungesättigten Carbonsäuren an das Carbodiimid in Gegenwart 20 von aromatischen Hydroxy-Verbindungen wie Phenol, aliphatischen Hydroxy-Verbindungen wie Methanol oder Lactamen wie Caprolactam und Pyrrolidon auszuführen. Der Reaktionsverlauf kann IR-spektroskopisch verfolgt werden. 25

Bei der bevorzugten Ausführungsform wird zuerst das partiell durch die Addition von Lactamen an Isocyanate gebildete substituierte Isocyanat zum Carbodiimid um-

5 gesetzt. Dann wird die Addition der α , β -ungesättigten Carbonsäure an dieses Carbodiimid durchgeführt und anschließend oder gleichzeitig wird nach Zugabe der substituierten, mit Acylharnstoffen reaktionsfähigen Carbonsäure auskondensiert.

Eine weitere Ausführungsform besteht darin, für die Herstellung acylierter Carbodiimide Gemische aus Isocyanaten und Lactamen oder Gemische aus partiell carbodiimidierten Isocyanaten und Lactamen einzusetzen.

10 Pro Mol Isocyanat werden im allgemeinen 0,5 - 0,005 Mol Lactam, pro Val Carbodiimid ein Val des α , β -ungesättigten Carbonsäure-Derivats und pro Val des Acylharnstoffs ein Val der substituierten Carbonsäuren, bezogen auf die reaktionsfähigen Gruppen, eingesetzt.

15 Den Lacken auf der Basis von Hydantoingruppen enthaltenden Polymerlösungen werden zur Verbesserung des damit erzeugten Überzuges erfindungsgemäß 0,01 - 10 % vorzugsweise 0,03 - 5 % berechnet mit dem Festgehalt der Lösung, Verbindungen mit einem oder mehreren, gegebenenfalls blockierten primären, sekundären oder ter-
20 tiären Stickstoffatomen, zugesetzt.

Die Verbindungen können in Substanz, d.h. unverdünnt zugesetzt werden. Es kann mitunter auch vorteilhaft sein, eine Lösung dieser Verbindung herzustellen und
25 diese Lösung zuzusetzen. Bei dieser Verfahrensweise kann gegebenenfalls eine bessere Durchmischung und somit

eine gleichmäßige Verteilung leichter erzielt werden.
Auch die Anwendung von Wärme bei der Zugabe kann sich
als nützlich erweisen, ebenso die Zugabe dieser Verbindungen gleichzeitig mit den Lösemitteln beim Einstellen
5 des Lackes auf die Verarbeitungskonsistenz.

Geeignete Verbindungen, die für sich alleine oder miteinander gemischt eingesetzt werden können im Sinne der Erfindung sind, beispielsweise: Triethylamin, Tributylamin, N-Methyl-morpholin, N-Ethyl-morpholin, N-Cocomorpholin, N,N,N', N'-Tetramethyl-ethylendiamin, 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan, N-Methyl-N'-dimethylaminoethylpiperazin, N,N-Dimethylbenzylamin, N,N-Diethylenbenzylamin, Pentamethyl-diethylentriamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N,N', N'-Tetramethyl-1,3-butandiamin, N,N-Dimethyl-β-phenylethylamin, 1,2-Dimethylimidazol, 2-Methylimidazol, Triethylendiamin, Triethanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyl-diethanolamin, N-Ethyl-diethanolamin, N,N-Dimethyl-ethanolamin, 2-(Dimethylaminomethyl)-phenol, 2-(Dimethylaminomethyl)-4-isononylphenol.

20 Verbindungen mit blockierten Aminstickstoffen sind solche, bei denen die Amine selbst erst bei erhöhten Temperaturen in Freiheit gesetzt werden, z.B. Umsetzungsprodukte von Dimethylamin, Di-ethylamin, Dibutylamin, Diphenylamin, N-Methylamin, Pyrrolidon, Piperidin, Imidazol mit Isocyanaten, sowie Umsetzungsprodukte von Aminen mit Carbonylverbindungen wie beispielsweise Butyraldehydanilin und Crotonaldehydammoniak und Ammoniumsalze, z.B. quarternäre Ammoniumsalze von Mannich-

25

Basen wie 2-(Trimethylammoniummethyl)-cyclohexanonchlorid (US-Patent 2 950 262) oder tertiäre Ammoniumsalze organischer Säuren wie Triethylammonium-trichloracetat, Bis-trimethylammoniumoxalat, N-Ethylmorpholinium-acetat,
5 N,N-Dimethylbenzylammonium-propionat, Triethylendiammonium-diacetat, Bis-dimethylethanolammonium-succinat oder cyclische bzw. bicyclische Amidine wie 2,3-N-Dimethyl-tetrahydro- $\triangle^1$ -pyrimidin.

Den genannten Verbindungen können zur Erzielung bestimmter Effekte auch Metallkatalysatoren beigegeben werden
10 wie sie bei den üblichen Drahtlacken bekannt sind, wie z.B. Pb- und Zn-octoat und -Naphthenat, sowie Titan-ester.

Die erfindungsgemäßen Lacke stellen in technischer
15 Hinsicht einen erheblichen Fortschritt dar.

Ohne den erfindungsgemäßen Zusatz ist die geforderte Flexibilität des Überzuges nur bei strenger Einhaltung bestimmter Arbeitsbedingungen gewährleistet. Als Maß
20 für die Flexibilität gilt die maximale Außenfaserdehnung. Wird z.B. ein lackierter Draht um 25 % longitudinal gedehnt und danach um einen Dorn gewickelt, so bedeutet das eine maximale Dehnung des Überzuges um 88 %. Bei unzureichender Dehnung zeigen sich Risse oder gar Abblätterungen. Das erfindungsgemäße Verfahren bewirkt,
25 daß selbst bei starker Erhöhung der Abzugsgeschwindigkeit der erhaltene Überzug den Wert von 88 % aufweist. Ebenso bemerkenswert ist, daß auch bei Erniedrigung der

Lackiergeschwindigkeit, was einem Verstärken des Einbrenngrades entspricht, der ausgezeichnete Flexibilitätswert erhalten bleibt.

5 Der Effekt des erfindungsgemäßen Lackes liegt demnach in einer wesentlichen Steigerung der möglichen Lackiergeschwindigkeit bei gleichzeitiger Desensibilisierung gegenüber Schwankungen der Einbrennbedingungen.

10 Der Effekt läßt sich also charakterisieren mit den Worten: bedeutend schneller und gleichzeitig bedeutend sicherer.

Die erzielten Verbesserungen werden anhand nachstehend aufgeführter Beispiele belegt.

Beispiel 1

In 70 g Toluol und 70 g Chlorbenzol werden 75 g 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und 2 g Phenylisocyanat gelöst. Nach Zugabe von 0,5 g Phospholinoxid (Gemisch aus
5 1-Methyl-1-phospha-2-cyclopenten-1-oxid- und 1-Methyl-1-phospha-3-cyclopenten-1-oxid) wird unter Gasuhr-Anschluß innerhalb von 2 1/2 h auf 60 - 65°C aufgeheizt.

Der Polycarbodiimidsuspension werden bei 45°C 100 g Phenol zugesetzt, und bei 25°C wird eine Lösung von 44 g
10 Maleinsäuremonomethylester (Gesamtsäurezahl 422, Teilsäurezahl 396) in 60 g Phenol eingerührt, wobei die Temperatur auf 75 - 80°C ansteigt. Dann wird innerhalb von 4 h auf 180°C unter Abdestillieren von Toluol/Chlorbenzol erhitzt. Nach 1/2 h 180°C werden 40 g m-Kresol
15 70 und nach weiteren 2 h 35 g m-Kresol 70 zugegeben. Nach einer weiteren 1/2 h bei 180°C wird auf 140°C abgekühlt, es wird mit 15 g Xylol verdünnt, und man erhält eine klare braunrote Polymerlösung mit einem Festgehalt von 31,3 % (5 Minuten bei 360°C eingebrannt) und einer
20 Viskosität von 1520 mPa.s (15 %ig mit m-Kresol 70 verdünnt bei 20°C in einem Höppler-Viskosimeter gemessen).

Zur Applizierung auf einen Kupferdraht wird die erhaltene Lösung mit einem Gemisch aus Kresol/Xylol im Verhältnis 1:1 auf einen Festgehalt von 22 % verdünnt.
25

Bei der Lackierung passiert der Draht in der Regel ein Lackbad, hinter dem anschließend der überschüssige Lack durch ein besonderes Abstreifersystem abgestreift wird.

5 Danach durchläuft der Draht einen Einbrennofen, in dem durch Hitzeeinwirkung das Lösemittel verdampft und die Aushärtung des Überzuges bewirkt wird. Dieser Vorgang wird mehrfach wiederholt, bis die erforderliche Schichtdicke erreicht ist. Meist werden dazu 6 bis 8 Durchzüge benötigt.

Die durch die Lackierung zu erreichenden Durchmesserzunahmen des Drahtes sind in den DIN-Vorschriften 46 416 festgelegt.

10 Die Lackierung erfolgt unter nachstehend aufgeführten Versuchsbedingungen:

	Ofenlänge	4 Meter
	Ofentemperatur	400°C
	Lackabstreifersystem	Düsen
15	Düsenabstufung	0,76, 0,76, 0,78, 0,78 0,80, 0,80
	Drahtdurchmesser	0,7 mm
	Durchmesserzunahme durch die Lackierung	40 - 50 µm

20 Ergebnisse ohne Aminzusatz:

Bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 10 Meter/min und 11 Meter/min erreicht der Überzug einen Flexibilitätswert von 88 %. Bei einer Lackiergeschwindigkeit
25 < als 10 m/min und > 11 m/min sinkt die erzielbare Außenfaserdehnung deutlich ab.

Wird indes vor der Lackierung berechnet auf den Festgehalt 0,5 % Dimethylethanolamin zugesetzt, wird der

Wert von 88 % innerhalb des Geschwindigkeitsbereiches von 8 - 17 Meter/min erreicht.

Beispiel 2

In 1360 g Toluol werden 1000 g 4,4'-Diisocyanatodiphenyl-
5 methan und 45,2 g Caprolactam 15 Minuten auf 100°C er-
hitzt. Anschließend wird auf 40°C abgekühlt und 4 g
Methylphospholinoxid (techn. Gemisch aus 1-Methyl-1-
phospha-2- und 1-Methyl-1-phospha-3-cyclopenten-1-oxid)
zugegeben. Die Carbodiimid-Bildung erfolgt unter Abspal-
10 tung von CO₂. Die Temperatur wird nach Maßgabe der Gas-
entwicklung auf 50°C gesteigert und dort gehalten, bis
kein CO₂ mehr entweicht. Dann werden 1360 g Methylen-
chlorid zugegeben. Man erhält eine stabile Lösung des
variieren Polycarbodiimids (diese zeigt die für Carbo-
15 diimide charakteristischen JR-Bande bei 2150 cm⁻¹). An-
schließend wird auf 40°C gekühlt und bei dieser Tempe-
ratur 200 g Phenol und danach anteilweise unter Kühlung
496 g Maleinsäuremonomethylester eingetragen. Es wird
eine stabile Lösung eines mit Acylharnstoff-Endgruppen
20 substituierten Polyhydantoinester erhalten. Die Lösung
wird mit 1480 g einer Mischung aus gleichen Teilen
Phenol und eines technischen Kresol-Gemisches versetzt.
Dann wird die Temperatur im Verlaufe von etwa 6 Stunden
auf 180°C gesteigert, wobei Methylenchlorid und auch
25 Toluol abdestillieren. Bei 90°C wird unterbrochen und
38,4 g Trimellitsäureanhydrid zugegeben. Sobald nach
weiterem Aufheizen 180°C erreicht sind, werden 1480 g
Phenol/Kresol eingetragen und nach 4 Stunden bei dieser

Temperatur nachgerührt. Man erhält eine 33 %ige Lösung des variierten Polyhydantoinesters (Viskosität²⁵ = 13900 mPa.s, im IR-Spektrum die für Hydantoine charakteristischen Banden bei 1715 und 1775 cm⁻¹).

5 Dieser Lack wird mit Kresol/Xylol (2:8) auf einen Festgehalt von 27 % verdünnt und in einem Vertikalofen von 4 m Länge bei einer Ofentemperatur von 400°C auf einem Cu-Draht von 0,7 mm Durchmesser bis zu einer Durchmesserzunahme von 40 - 50 µm appliziert.

10 Man erhält bei einer Lackiergeschwindigkeit von 14, 15 und 16 Meter/min einen Überzug, der in der betreffenden Prüfung den Flexibilitätswert von 88 % erzielt.

15 Wird indes dem zum Verdünnen benutzten Lösemittelgemisch bezogen auf den Festgehalt 1 % Butyraldehydanilin zugesetzt, ist die Verbesserung der Flexibilität so bedeutend, daß die 88 % innerhalb des Lackiergeschwindigkeitsbereiches von 12 - 21 Meter/min ausgehalten werden.

Beispiel 3

20 Entsprechend Beispiel 2 und in den dort angegebenen Mengenverhältnissen wird eine Lösung des Polyhydantoinesters in Toluol/Methylenchlorid/Phenol hergestellt. Dann wird mit 1200 g Phenol/Kresol verdünnt, die Temperatur 79,6 g Bis-(methoxycarbonyl-isopropyl-amino-phenyl-(4))-methan eingetragen. Anschließend wird nochmals mit
25 1400 g Phenol/Kresol verdünnt und die Temperatur im

Verlaufe von ca. 5 Stunden auf 180°C gesteigert. Methylenchlorid und Toluol destillieren ab. Das Abdestillieren der Lösemittel kann bei leichtem Vakuum durchgeführt werden. Nach 4 Stunden bei 180°C erhält man eine klare Lösung des Polyhydantoins (Viskosität²⁵ = 51600 mPa.s, im JR-Spektrum Banden bei 1715 und 1780 cm⁻¹).

Dieser Lack wird mit Kresol/Xylol im Verhältnis 1:9 auf einen Festgehalt von 28 % verdünnt und damit ein Draht von 1,0 mm Durchmesser lackiert.

10 Lackierbedingungen:

Ofenlänge	5 Meter
Ofentemperatur (Umluftofen mit katalytischer Verbrennung der Lösemittel)	630°C
15 Abstreifersystem	Düsen
Düsenabstufung	1,06, 1,08, 1,08, 1,10, 1,10, 1,10, 1,12, 1,14

20 Ohne Aminzusatz läßt sich der Flexibilitätswert von 88 % nur bis zu einer Lackiergeschwindigkeit von 42 Meter/min erzielen.

25 Wird dem Lack, berechnet auf den Festgehalt, 1,5 % einer Mischung aus Triethylendiamin und Dimethylethanolamin im Verhältnis 1:4 zugegeben, so kann die Lackiergeschwindigkeit auf 60 Meter/min gesteigert werden, ohne daß die Außenfaserdehnung des erzeugten Überzuges unter 88 % absinkt.

Beispiel 4

In 400 g Toluol werden 174 g eines technischen Gemisches auf 80 % 2,4- und 20 % 2,6-Toluylendiisocyanat mit 11,3 g Caprolactam bei 100°C zum Acylharnstoff und nach Zugabe von 1 Methylphospholinoxid bei 50°C zum Polycarbodiimid umgesetzt. Dann werden 340 g Methylenchlorid und 50 g Phenol zugegeben und unter Kühlung 123,5 g (0,95 Mol) Maleinsäuremonomethylester zugetropft. Danach wird der Ansatz mit 200 g Phenol/Kresol versetzt, die Temperatur auf 70°C gesteigert und 9,6 g Trimellitsäureanhydrid eingetragen. Die Temperatur wird nun weiter auf 180°C gesteigert und anschließend wird mit 265 g Phenol/Kresol verdünnt und der Ansatz noch 5 h bei 180°C gerührt. Man erhält eine Lösung des Polyhydantoinesters mit einem Festgehalt von 33 Gew.-% (Viskosität²⁵ = 6200 mPa.s, JR-Banden bei 1720 und 1775 cm⁻¹).

Eine Probe dieser Hydantoinlösung wird auf 25 % Festgehalt verdünnt, mit dieser Lösung ein Einbrennblech beschichtet und der nach dem Abfließen verbleibende Lackfilm eingebrannt. Man benötigt 30 min, um beim Einbrennen bei 250°C einen Film zu erhalten, der beim Biegen des Blechs nicht abplatzt.

Nach Zugabe von 1 % Pb octoact mit einem Bleigehalt von 8 % und 0,5 % Crotonaldehydammoniak sind dazu nur 200°C erforderlich.

Patentansprüche

1. Lacke zur Herstellung von Überzügen auf der Basis von Hydantoingruppen enthaltenden Polymeren, dadurch gekennzeichnet, daß einer Lösung von Hydantoingruppen enthaltenden Polymeren 0,01 - 10 Gew.-%, bezogen auf den Festgehalt, Verbindungen zugesetzt werden, die einen oder mehrere, gegebenenfalls blockierte, primäre, sekundäre oder tertiäre Aminstickstoffe enthalten.
5
- 10 2. Lacke nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Butyraldehydanilin enthalten.
3. Lacke nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 1,4-Diazabicycl[2,2,2]octan enthalten.
- 15 4. Lacke nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine 20 gew.-%ige Lösung von 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan in Dimethylethanolamin enthalten.
5. Verwendung von Lacken nach Anspruch 1, zur Herstellung von Überzügen.
- 20 6. Verwendung von Lacken nach Anspruch 1, zur Drahtlackierung.